

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172003

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
 B01J 23/42
 C01B 3/48
 // H01M 8/06

(21)Application number : 11-357390

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 16.12.1999

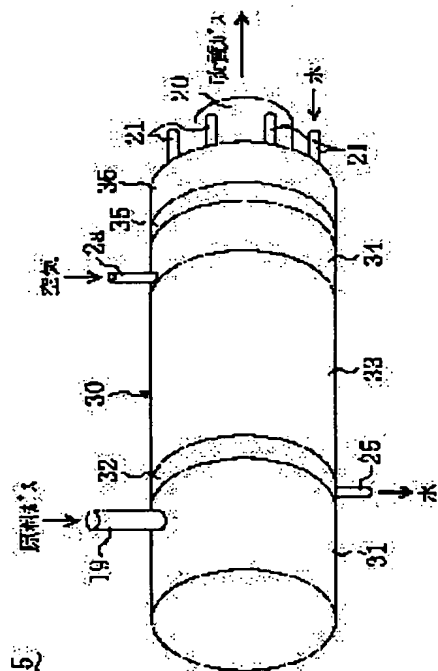
(72)Inventor : IKEGAMI SHUJI
 MATSUI NOBUKI
 OKAMOTO YASUNARI
 YONEMOTO KAZUO

(54) REFORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a reforming apparatus equipped with a reforming reaction part (6) for forming a reformed gas rich in hydrogen from a raw material gas by a reaction including a partial oxidation, a shift reaction part (7) for reducing a CO concentration in the reformed gas by a water gas shift reaction, a CO selective oxidation reaction part (8) for reducing a CO concentration in the reformed gas by a CO selective oxidation reaction, heat recovery parts (11), (13) and (15) for recovering reaction heat generated in the reaction parts (6) to (8) and heat recovery parts (12), (14) and (16) for recovering exhaust heat by cooling the reformed gas formed in the reaction parts (6) to (8) into a simple and compact structure and to lessen the heat loss of the apparatus.

SOLUTION: The reaction parts (6) to (8) and the heat recovery parts (11) to (16) are integrally installed in one container (30) so that the reformed gas is directly flown from the reforming reaction part (6) through the heat recovery part (12), the fourth recovery part (14) and the CO selective oxidation reaction part (8) to the heat recovery part (16), respectively.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172003

(P2001-172003A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	
B 0 1 J 23/42		B 0 1 J 23/42	M
C 0 1 B 3/48		C 0 1 B 3/48	
// H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-357390

(22) 出願日 平成11年12月16日 (1999. 12. 16)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 池上 周司

大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業
株式会社堺製作所金岡工場内

(72) 発明者 松井 伸樹

大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業
株式会社堺製作所金岡工場内

(74) 代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外1名)

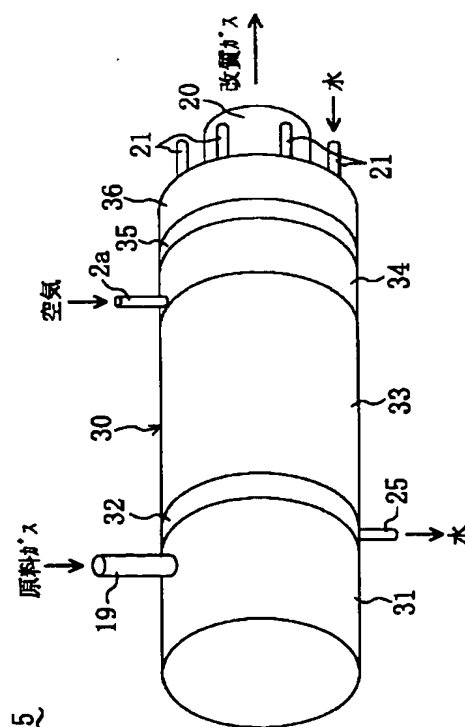
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質装置

(57) 【要約】

【課題】 原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部 (6)、改質ガス中のCO濃度を水性ガスシフト反応により低減させるシフト反応部 (7)、改質ガス中のCO濃度をCO選択酸化反応により低減するCO選択酸化反応部 (8)、各反応部 (6) ~ (8) にて発生した反応熱を回収する熱回収部 (11), (13), (15)、及び各反応部 (6) ~ (8) で生成された改質ガスを冷却して排熱を回収する熱回収部 (12), (14), (16) を備えた改質装置をシンプルでコンパクトな構造とするとともに、その熱損失を小さくする。

【解決手段】 改質ガスが改質反応部 (6) から熱回収部 (12)、シフト反応部 (7)、第4熱回収部 (14) 及びCO選択酸化反応部 (8) を経て熱回収部 (16) へそれぞれ直接流入するように各反応部 (6) ~ (8) と熱回収部 (11) ~ (16) とを1つの容器 (30) に一体的に設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部（６）と、上記改質反応部（６）にて発生した反応熱を回収する第 1 熱回収部（１１）と、
 上記改質反応部（６）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 2 熱回収部（１２）と、
 上記改質反応部（６）で生成された改質ガス中の CO 濃度を水性ガスシフト反応により低減させるシフト反応部（７）と、
 上記シフト反応部（７）で発生した反応熱を回収する第 3 熱回収部（１３）と、
 上記シフト反応部（７）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 4 熱回収部（１４）と、
 上記シフト反応部（７）で変成された改質ガス中の CO 濃度を CO 選択酸化反応によってさらに低減する CO 選択酸化反応部（８）と、
 上記 CO 選択酸化反応部（８）にて発生した反応熱を回収する第 5 熱回収部（１５）と、
 上記 CO 選択酸化反応部（８）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 6 熱回収部（１６）とを備え、
 上記改質ガスが改質反応部（６）から第 2 熱回収部（１２）、シフト反応部（７）、第 4 熱回収部（１４）及び CO 選択酸化反応部（８）を経て第 6 熱回収部（１６）へそれぞれ直接流入するように上記改質反応部（６）、シフト反応部（７）及び CO 選択酸化反応部（８）、並びに第 2、第 4 及び第 6 熱回収部（１２）、（１４）、（１６）が一体的に設けられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 2】 原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部（６）と、上記改質反応部（６）にて発生した反応熱を回収する第 1 熱回収部（１１）と、
 上記改質反応部（６）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 2 熱回収部（１２）と、
 上記改質反応部（６）で生成された改質ガス中の CO 濃度を水性ガスシフト反応により低減させるシフト反応部（７）と、
 上記シフト反応部（７）で発生した反応熱を回収する第 3 熱回収部（１３）と、
 上記シフト反応部（７）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 4 熱回収部（１４）と、
 上記シフト反応部（７）で変成された改質ガス中の CO 濃度を CO 選択酸化反応によってさらに低減する CO 選択酸化反応部（８）と、
 上記 CO 選択酸化反応部（８）にて発生した反応熱を回収する第 5 熱回収部（１５）と、
 上記 CO 選択酸化反応部（８）で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 6 熱回収部（１６）とを

備え、

上記改質反応部（６）、シフト反応部（７）及び CO 選択酸化反応部（８）、並びに第 1～第 6 熱回収部（１１）～（１６）が 1 つの容器（３０）内に設けられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、シフト反応部（７）には、CO 変成に活性を呈する触媒として Pt、Rh、Ru の少なくともいずれか 1 つからなる貴金属系触媒が用いられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、シフト反応部（７）には、CO 変成に活性を呈する触媒として Pt/ZrO₂ が用いられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、改質反応部（６）、シフト反応部（７）及び CO 選択酸化反応部（８）の少なくとも 1 つが各反応に活性を呈する触媒を含むハニカム体（４４）で構成されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、改質反応部（６）、シフト反応部（７）及び CO 選択酸化反応部（８）がいずれも Pt、Rh、Ru の少なくともいずれか 1 つからなる貴金属系触媒を含むハニカム体（４４）で構成されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 7】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、原料ガスの圧力が常圧とされていることを特徴とする改質装置。

【請求項 8】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、第 2、第 4 及び第 6 熱回収部（１２）、（１４）、（１６）での熱回収は、原料ガス又は熱回収流体と、各熱回収部（１２）、（１４）、（１６）を通過する改質ガスとの熱交換によって行われるように構成されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 9】 請求項 8 の改質装置において、第 2、第 4 及び第 6 熱回収部（１２）、（１４）、（１６）は、反応部（６）～（８）間の改質ガス流路（４５）に設けられた伝熱フィン（４６）、（４６）、…と、

上記改質ガス流路（４５）に対し隣り合った流体流路（４２）とを備えていることを特徴とする改質装置。

【請求項 10】 請求項 9 の改質装置において、流体は気体であり、流体流路（４２）側に伝熱フィン（５２）、（５２）、…が設けられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 11】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、第 1、第 3 及び第 5 熱回収部（１１）、（１３）、（１５）での熱回収は、原料ガス又は熱回収流体と、改質反応部（６）、シフト反応部（７）及び CO 選択酸化反応部（８）との熱交換によって行われるように構成されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 12】 請求項 11 の改質装置において、第 1、第 3 及び第 5 熱回収部 (11), (13), (15) は、反応部 (6) ~ (8) 外周からの輻射及び対流による熱を流体側が受け取るように構成されていることを特徴とする改質装置。

【請求項 13】 請求項 11 の改質装置において、改質反応部 (6)、シフト反応部 (7) 及び CO 選択酸化反応部 (8) は複数の区画部 (44a), (44a), ... に分けられており、第 1、第 3 及び第 5 熱回収部 (11), (13), (15) は、上記区画部 (44a), (44a), ... 間に配置された伝熱フィン (50), (50), ... を備えていることを特徴とする改質装置。

【請求項 14】 請求項 8 又は 11 の改質装置において、熱回収流体は水であり、上記水の漏れを検知する漏洩検知部 (51) を備えていることを特徴とする改質装置。

【請求項 15】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、CO 選択酸化反応部 (8) の直上流側で改質ガスに対し CO 選択酸化反応に必要な酸素を混合するための空気導入部 (48) が設けられていることを特徴とする改質装置。

【請求項 16】 請求項 1 又は 2 の改質装置において、補助燃焼部又は電気ヒータからなる起動用の加熱源 (55) を備えていることを特徴とする改質装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭化水素系の原料ガスを改質して燃料電池等に供給するための水素を生成する改質装置に関する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、炭化水素やメタノールを改質して水素を生成することができ、このように改質によって水素を生成する燃料改質装置は、燃料電池や水素エンジン等に使用することができる。

【0003】 このような改質装置として、従来、例えば特開平 11-67256 号公報に示されるように、燃料電池システムに組み込まれたものが知られている。この燃料改質装置は、部分酸化反応に対して活性を呈する触媒が充填された燃料改質器を備えており、この燃料改質器に原料ガスを導入して、その部分酸化反応によって水素を発生させるようにしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記原料ガスを改質して水素を生成するには、通常、上記改質反応部の他、改質反応部で生成された改質ガス中の CO 濃度を水性ガスシフト反応により低減させるシフト反応部や、このシフト反応部で変成された改質ガス中の CO 濃度を CO 選択酸化反応によってさらに低減する CO 選択

酸化反応部が備えられ、さらには、上記各反応部で発生した反応熱、或いは反応部で生成された改質ガスの排熱を回収する熱回収部が設けられる。

【0005】 しかし、このような複数の反応部及び熱回収部を順に配管内のガス流路で接続する必要がある、その構造が複雑でなるばかりでなく、熱損失も大きくなるのは避けられない。

【0006】 本発明は斯かる点に鑑みてなされたもので、その目的は、改質装置における複数の反応部や熱回収部に工夫を凝らすことで、改質装置をシンプルでコンパクトな構造とするとともに、その熱損失を小さくすることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成すべく、この発明では、複数の反応部及び熱回収部を一体化し、又は 1 つの容器内に設けるようにした。

【0008】 具体的には、請求項 1 の発明では、原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部 (6) と、この改質反応部 (6) にて発生した反応熱を回収する第 1 熱回収部 (11) と、上記改質反応部 (6) で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 2 熱回収部 (12) と、上記改質反応部 (6) で生成された改質ガス中の CO 濃度を水性ガスシフト反応により低減させるシフト反応部

(7) と、このシフト反応部 (7) で発生した反応熱を回収する第 3 熱回収部 (13) と、上記シフト反応部 (7) で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 4 熱回収部 (14) と、上記シフト反応部 (7) で変成された改質ガス中の CO 濃度を CO 選択酸化反応によってさらに低減する CO 選択酸化反応部 (8) と、この CO 選択酸化反応部 (8) にて発生した反応熱を回収する第 5 熱回収部 (15) と、上記 CO 選択酸化反応部 (8) で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 6 熱回収部 (16) とを備えている。そして、上記改質ガスが改質反応部 (6) から第 2 熱回収部 (12)、シフト反応部 (7)、第 4 熱回収部 (14) 及び CO 選択酸化反応部 (8) を経て第 6 熱回収部 (16) へそれぞれ直接流入するように上記改質反応部 (6)、シフト反応部 (7) 及び CO 選択酸化反応部 (8)、並びに第 2、第 4 及び第 6 熱回収部 (12), (14), (16) を一体的に設ける。

【0009】 また、請求項 2 の発明では、上記請求項 1 の発明と同様に、改質反応部 (6)、シフト反応部 (7) 及び CO 選択酸化反応部 (8) と、各反応部 (6) ~ (8) にて発生した反応熱を回収する第 1、第 3 及び第 5 熱回収部 (11), (13), (15) と、各反応部 (6) ~ (8) で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する第 2、第 4 及び第 6 熱回収部 (12), (14), (16) とを備えている。そして、上記改質反応部 (6)、シフト反応部 (7) 及び CO 選択

酸化反応部(8)、並びに第1～第6熱回収部(11)～(16)を1つの容器(30)内に設ける。

【0010】これらの発明の構成によれば、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)と、第2、第4及び第6熱回収部(12)、(14)、(16)とが一体的に設けられて、改質ガスが改質反応部(6)から第2熱回収部(12)、シフト反応部(7)、第4熱回収部(14)及びCO選択酸化反応部(8)を経て第6熱回収部(16)へそれぞれ直接流入し、或いは、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)と、第1～第6熱回収部(11)～(16)とが1つの容器(30)内に設けられているので、反応部(6)～(8)と熱回収部(11)～(16)とを配管で接続せずとも済み、改質装置の構造を簡単でコンパクトにすることができ、しかも、改質装置からの放熱を抑えることができる。

【0011】さらに、原料ガスを改質反応部(6)で部分酸化させて改質ガスを生成するので、その改質反応の発熱反応を利用でき、その発熱によって反応部(6)が所定温度(活性温度)以上に昇温すると、その後の定常運転時には外部からの熱供給が不要となる。

【0012】請求項3の発明では、上記シフト反応部(7)には、CO変成に活性を呈する触媒としてPt、Rh、Ruの少なくともいずれか1つからなる貴金属系触媒を用いるものとする。すなわち、改質ガスの水性ガスシフト反応を生じさせる触媒として鉄-クロム系、銅-亜鉛系等の卑金属触媒を用いると、前処理での還元時及び空気雰囲気下の酸化時に大きな発熱が生じ、しかも銅-亜鉛系等の触媒はシントリングや硫黄被毒の影響を受け易くなるが、この発明のように貴金属系触媒を用いることで、上記卑金属のような還元処理時及び酸化処理時の大きな発熱が生じずに発熱は小さくなり、シントリングの度合いも少なく済む。

【0013】請求項4の発明では、上記シフト反応部(7)には、CO変成に活性を呈する触媒としてPt/ZrO₂を用いるものとする。このPt/ZrO₂触媒は、低温ないし中温域(250～450℃)で上記鉄-クロム系触媒よりも高い活性度及び選択性を示し、特に中温域(350～450℃)での活性は銅-亜鉛系触媒と同等であり、シフト反応部(7)の触媒として望ましい。

【0014】請求項5の発明では、上記改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)の少なくとも1つを、各反応に活性を呈する触媒を含むハニカム体(44)で構成する。

【0015】また、請求項6の発明では、上記改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)をいずれもPt、Rh、Ruの少なくともいずれか1つからなる貴金属系触媒を含むハニカム体(44)で構成する。

【0016】さらに、請求項7の発明では、原料ガスの圧力を常圧とする。

【0017】これら発明の構成によると、上記各反応部(6)～(8)が触媒を担持したハニカム体(44)で構成されているので、触媒を充填する構造のものに比べて、原料ガス又は改質ガスの圧力損失を低減でき、それらガスを搬送する手段が不要となり、システムの効率が向上して、特に都市ガスを原料ガスとする場合等で効果的である。また、反応部(6)～(8)全体の熱容量が小さくなるので、改質装置等の起動時間を短縮することができる。特に、請求項6の発明によると、各反応部(6)～(8)で使用する触媒が貴金属系のもので統一されるので、還元処理時及び酸化処理時の発熱を小さく抑えることができる。

【0018】請求項8の発明では、上記第2、第4及び第6熱回収部(12)、(14)、(16)での熱回収は、原料ガス又は熱回収流体と、各熱回収部(12)、(14)、(16)を通過する改質ガスとの熱交換によって行われるように構成する。

【0019】請求項9の発明では、上記請求項8の発明において、第2、第4及び第6熱回収部(12)、(14)、(16)は、反応部(6)～(8)間の改質ガス流路(45)に設けられた伝熱フィン(46)、(46)、…と、上記改質ガス流路(45)に対し隣り合った流体流路(42)とを備えているものとする。

【0020】請求項10の発明では、上記請求項9の発明において、流体は気体とし、流体流路(42)側に伝熱フィン(52)、(52)、…を設ける。

【0021】請求項11の発明では、上記請求項1又は2の発明において、第1、第3及び第5熱回収部(11)、(13)、(15)での熱回収は、原料ガス又は熱回収流体と、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)との熱交換によって行われるように構成する。

【0022】請求項12の発明では、上記請求項11の発明において、第1、第3及び第5熱回収部(11)、(13)、(15)は、反応部(6)～(8)外周からの輻射及び対流による熱を流体側が受け取るように構成する。

【0023】また、請求項13の発明では、上記請求項11の発明において、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)を複数の区画部(44a)、(44a)、…に分け、第1、第3及び第5熱回収部(11)、(13)、(15)は、上記区画部(44a)、(44a)、…間に配置された伝熱フィン(50)、(50)、…を備えているものとする。

【0024】請求項14の発明では、上記請求項8又は11の発明において、熱回収流体は水とし、この水の漏れを検知する漏洩検知部(51)を設ける。

【0025】以上の請求項8～14の発明の構成によれ

ば、システムの効率をさらに向上させることができる。

【0026】請求項15の発明では、上記請求項1又は2の発明において、CO選択酸化反応部(8)の直上流側で改質ガスに対しCO選択酸化反応に必要な酸素を混合するための空気導入部(48)を設ける。

【0027】また、請求項16の発明では、請求項1又は2の発明において、補助燃焼部又は電気ヒータからなる起動用の加熱源(55)を設ける。

【0028】これら発明の構成によれば、本発明の効果が有効に発揮される好適な具体的構成が得られる。

【0029】

【発明の実施の形態】(実施形態1)図1は本発明の改質装置を燃料電池システムに適用した実施形態1の全体構成を示し、(1)は燃料電池本体で、この燃料電池本体(1)は、改質ガスと、ブローア(2)から空気供給管(2a)を介して送給された空気とにより電極反応を行わせるものである。(3)は上記燃料電池本体(1)から排出された改質ガスを上記ブローア(2)からの空気のもとで燃焼させる燃焼バーナ、(4)は燃料電池本体(1)の出力部に接続されたインバータ、(5)は都市ガスと加湿空気とを含む原料ガスを改質して水素リッチな改質ガスを生成し上記燃料電池本体(1)に供給する改質装置である。

【0030】上記燃料電池本体(1)は、図示しないが、触媒電極である酸素極(カソード)及び水素極(アノード)を有する固体高分子電解質型のもので、この燃料電池本体(1)の酸素極にブローア(2)からの空気供給管(2a)が、また水素極に改質装置(5)からの改質ガス供給管(20)がそれぞれ接続されている。

【0031】上記改質装置(5)は、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)の3つの反応部と、第1～第6の6つの熱回収部(11)～(16)とを備えている。上記改質反応部(6)は、原料ガス供給管(19)を介して改質装置(5)に供給された常圧の原料ガス(都市ガス及び加湿空気を含む)を第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)及び第1熱回収部(11)を通過させた後に導入して、その原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成するものである。

【0032】また、上記シフト反応部(7)は、上記改質反応部(6)に接続されていて、該改質反応部(6)で生成された改質ガス中のCO濃度を水性ガスシフト反応により低減させる。さらに、このシフト反応部(7)に上記CO選択酸化反応部(8)が接続され、このCO選択酸化反応部(8)はシフト反応部(7)で変成された改質ガス中のCO濃度をCO選択酸化反応によってさらに低減するものである。そして、このCO選択酸化反応部(9)が上記燃料電池本体(1)に上記改質ガス供給管(20)を介して接続されている。

【0033】上記第1熱回収部(11)と第2熱回収部

(12)の燃料ガス側部(12a)には上記の如く原料ガスが流れるもので、これらは原料ガス供給管(19)から改質反応部(6)に向かって順に直列に接続されており、第1熱回収部(11)は、上記改質反応部(6)にて発生した反応熱を回収する一方、第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)は、改質反応部(6)で生成された改質ガスをシフト反応部(7)でのCO変成のために冷却してその排熱を回収するものである。

【0034】上記第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)及び第3～第6熱回収部(13)～(16)はそれぞれ順に直列に接続されていて、その内部を熱回収流体としての水が第6熱回収部(16)から第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)に向かって流れる。尚、上記熱回収流体としては水のほか、不凍液や空気等を用いることもできる。

【0035】上記第6熱回収部(16)の上流端は水供給管(21)を介して水タンク(22)の供給部に接続され、この水供給管(21)の途中には、水タンク(22)内の水を吸い込んで吐出する水ポンプ(23)と、この水ポンプ(23)から吐出された水により燃料電池本体(1)を冷却してその排熱を回収する電池熱回収部(24)とが順に配置されている。一方、第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)の下流端は水戻し管(25)を介して上記水タンク(22)の回収部に接続され、その水戻し管(25)の途中には水を上記燃焼バーナ(3)と熱交換してその排熱を回収するバーナ熱回収部(26)が配置されている。(27)は水タンク(22)に水を補給するための補給管である。

【0036】そして、上記第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)は、その燃料ガス側部(12a)と同様に、改質反応部(6)で生成された改質ガスをシフト反応部(7)でのCO変成のために冷却してその排熱を回収する。また、第3熱回収部(13)は、上記シフト反応部(7)で発生した反応熱を回収し、第4熱回収部(14)は、上記シフト反応部(7)で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収する。また、第5熱回収部(15)は、上記CO選択酸化反応部(8)にて発生した反応熱を回収し、第6熱回収部(16)は、上記CO選択酸化反応部(8)で生成された改質ガスを冷却してその排熱を回収するようになっている。

【0037】そして、上記改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)、並びに第1～第6熱回収部(11)～(16)は、改質ガスが改質反応部(6)から第2熱回収部(12)、シフト反応部(7)、第4熱回収部(14)及びCO選択酸化反応部(8)を経て第6熱回収部(16)へそれぞれ直接流入するように一体的に設けられている。すなわち、図2及び図3に示すように、改質装置(5)は有底円筒状の容器(30)を有し、この容器(30)は中心線方向に第1～第6の6つの分割部(31)～(36)に分割され

10

20

30

40

50

ていて、これら分割部(31)～(36)はロウ付けや溶接等により気密状に互いに接合一体化されている(或いは各分割部(31)～(36)の接合端部にフランジ部を形成して、そのフランジ部同士をOリングを介在して締結するようにしてもよい)。

【0038】上記第1分割部(31)は有底円筒状のもので、この第1分割部(31)の内部にはその底側(図3で左側)に円筒状の熱移動量制御用の耐火性断熱材からなる壁部(38)が、また開口側に第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)がそれぞれ同心にかつ分割部(31)内面と間隔をあけて收容されている。また、上記壁部(38)の内部に改質反応部(6)が設けられ、壁部(38)及び第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)と、分割部(31)との間に原料ガス流路(39)が形成されている。上記改質反応部(6)は、後述するシフト反応部(7)やCO選択酸化反応部(8)の構造と同様に、セラミックやアルミニウム等の担体にPt、Rh、Ruの少なくともいずれか1つからなる貴金属系の触媒を担持してなるハニカム体(44)で構成されている(図4参照)。一方、第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)は、後述する第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)等と同様に、リング状の壁部(41)に多数の伝熱フィン(46)、(46)、…を架設した構造のもので(図5参照)、その熱回収は、原料ガス流路(39)の原料ガスと、第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)内の改質ガス通路(45)を通過する改質ガスとの熱交換によって行われる。そして、第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)に対応する第1分割部(31)には上記原料ガス供給管(19)が接続される原料ガス供給口(40)が開口されており、この原料ガス供給口(40)から第1分割部(31)内の原料ガス流路(39)に供給された原料ガスと、改質反応部(6)で生成された改質ガスとを第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)で熱交換させることで、原料ガスを冷却してその排熱を回収する。

【0039】また、第1熱回収部(11)は、上記改質反応部(6)のハニカム体(44)外周からの輻射及び対流による熱を原料ガス流路(39)の原料ガス側が受け取ることで、その第1熱回収部(11)での熱回収が原料ガスと改質反応部(6)との熱交換によって行われるように構成されている。

【0040】上記第2～第6分割部(32)～(36)の内部にはそれぞれ上記第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)の外径と略同径の内径を有するリング状の壁部(41)が装填され、この壁部(41)は容器(30)における第2～第6分割部(32)～(36)毎に分割され、それらは気密状に接合一体化されている。また、壁部(41)には、容器(30)の中心軸線方向に沿って平行に延びる複数(図示例では6つ)の流

体流路(42)、(42)、…が略等間隔をあけて貫通形成され、これら複数の流体流路(42)、(42)、…の上流端はそれぞれ容器(30)の端面を貫通して上記水供給管(21)に接続されている。一方、流体流路(42)の下流端は第2分割部(32)の壁部(41)内において1つに集合され、この集合の流体流路(42)は第2分割部(32)に開口した流体戻し口(43)に連通され、この流体戻し口(43)に上記水戻し管(25)が接続されている。

【0041】上記第2分割部(32)内には上記第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)が、また第4分割部(34)内には第4熱回収部(14)が、さらに第6分割部(36)内には第6熱回収部(16)がそれぞれ收容されている。また、第3分割部(33)内に上記シフト反応部(7)が、また第5分割部(35)内にCO選択酸化反応部(8)がそれぞれ設けられている。この2つの反応部(7)、(8)はいずれも同じ構造のもので、図4に示すように壁部(41)内に装填された円柱状のハニカム体(44)を有し、このハニカム体(44)において容器(30)の軸線方向に貫通する多数の貫通孔が改質ガス流路(45)とされている。上記ハニカム体(44)は例えばセラミックやアルミニウム等からなる担体にPt、Rh、Ruの少なくともいずれか1つからなる貴金属系の触媒を担持したものである。特に、上記シフト反応部(7)では、CO変成に活性を呈する触媒として、上記の如きPt、Rh、Ru等の貴金属系触媒が用いるのがよく、その中でもPt/ZrO₂を用いるのが望ましい。

【0042】そして、上記第3及び第5熱回収部(13)、(15)は、それぞれシフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)の各ハニカム体(44)外周からの輻射及び対流による熱を壁部(41)の各流体流路(42)内の熱回収流体(水)側が受け取るようになっており、このことで、その第3及び第5熱回収部(13)、(15)での熱回収は熱回収流体(水)と、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)との熱交換によって行われる。

【0043】一方、上記第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)、第4及び第6熱回収部(14)、(16)の3つの熱回収部はいずれも同じ構造のもので、図5に示すように、各々の壁部(41)内には例えばアルミニウムやステンレス等からなる複数の金属製の伝熱フィン(46)、(46)、…が平行に配置され、この各伝熱フィン(46)は壁部(41)の内周面に伝熱可能に接合され、壁部(41)内の伝熱フィン(46)、(46)、…間が改質ガス流路(45)とされている。すなわち、この第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)、第4及び第6熱回収部(14)、(16)は、隣接する反応部(6)～(8)間の改質ガス流路(45)に設けられた伝熱フィン(46)、(4

6)、…と、壁部(41)内に設けられていて上記改質ガス流路(45)に対し隣り合った流体流路(42)(水流路)とを備えてなり、これら第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)、第4及び第6熱回収部(14)、(16)での熱回収は、熱回収流体(水)と、各々の熱回収部(12b)、(14)、(16)の伝熱フィン(46)、(46)、…間の改質ガス流路(45)を通過する改質ガスとの熱交換によって行われるように構成されている。

【0044】上記第6分割部(36)は改質ガス供給口(47)が開口された有底円筒状のもので、その改質ガス供給口(47)は上記燃料電池本体(1)に接続されている。

【0045】また、上記第4分割部(34)にはその第4熱回収部(14)内の改質ガス流路(45)に連通する空気導入口(48)が開口され、この空気導入口(48)は上記空気供給管(2a)に分岐接続されており、上記ブロー(2)から供給された空気の一部を第4熱回収部(14)内の改質ガス流路(45)、つまりCO選択酸化反応部(8)の直上流側で改質ガスに供給して、その空気によりCO選択酸化反応に必要な酸素を混合するようにしている。尚、図中、塗り潰しの矢符は熱の移動状態を示している。

【0046】したがって、この実施形態においては、燃料電池システムの定常運転時、水タンク(22)内の熱回収流体としての水が水ポンプ(23)により圧送され、この水は電池熱回収部(24)で加熱された後に改質装置(5)の容器(30)内に供給され、その後に容器(30)の複数の流体流路(42)、(42)、…を経て流体戻し口(43)から排出された後に水タンク(22)に戻る。

【0047】また、常圧の原料ガスが改質装置(5)の容器(30)の原料ガス供給口(40)に入り、その第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)及び第1熱回収部(11)で加熱された後に改質反応部(6)に流入し、この改質反応部(6)において原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスが生成され、この改質ガスは第2熱回収部(12)を経てシフト反応部(7)に送られる。そして、上記改質反応部(6)にて発生した反応熱が上記第1熱回収部(11)により、また改質反応部(6)からシフト反応部(7)に送られる改質ガスの熱が第2熱回収部(12)によりそれぞれ回収され、第1熱回収部(11)及び第2熱回収部(12)の燃料ガス側部(12a)により回収された熱は後から供給される原料ガスの加熱に供される。また、第2熱回収部(12)の回収流体側部(12b)により回収された熱は上記流体流路(42)の水を加熱して、その水に回収される。

【0048】また、上記シフト反応部(7)に供給された改質ガスは、そのシフト反応部(7)を通る間に改質

ガス中のCO濃度が水性ガスシフト反応により低減され、この改質ガスは第4熱回収部(14)を経てCO選択酸化反応部(8)に供給され、この第4熱回収部(14)において空気導入口(48)から供給された空気(酸素)が改質ガスに混合される。そして、上記シフト反応部(7)にて水性ガスシフト反応により発生した反応熱が上記第3熱回収部(13)により、またシフト反応部(7)からCO選択酸化反応部(8)に送られる改質ガスの熱が第4熱回収部(14)によりそれぞれ回収され、これらの回収熱は上記流体流路(42)の水を加熱して、その水に回収される。

【0049】さらに、上記CO選択酸化反応部(8)に供給された改質ガスは、そのCO選択酸化反応部(8)を通る間に改質ガス中のCO濃度がCO選択酸化反応によってさらに低減され、この改質ガスは第6熱回収部(16)を経て改質ガス供給口(47)から容器(30)外に送出され、燃料電池本体(1)に供給される。上記CO選択酸化反応部(8)にてCO選択酸化反応により発生した反応熱は上記第5熱回収部(15)により、またCO選択酸化反応部(8)から燃料電池本体(1)に送られる改質ガスの熱が第6熱回収部(16)によりそれぞれ回収され、これらの回収熱は上記流体流路(42)の水を加熱して、その水に回収される。

【0050】このとき、上記改質装置(5)の改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)と、第1～第6熱回収部(11)～(16)とが一体的に設けられて、改質ガスが改質反応部(6)から第2熱回収部(12)、シフト反応部(7)、第4熱回収部(14)及びCO選択酸化反応部(8)を経て第6熱回収部(16)へそれぞれ直接流入するので、各反応部(6)～(8)と各熱回収部(11)～(16)とを配管で接続せずとも済み、改質装置(5)の構造を簡単にコンパクトにすることができる。また、改質装置(5)からの放熱を抑えることができる。

【0051】また、原料ガスを改質反応部(6)で部分酸化させて改質ガスを生成するので、その改質反応の発熱反応を利用でき、その発熱によって反応部が所定温度(活性温度)以上に昇温すると、その後の定常運転時には外部からの熱供給が不要となる。

【0052】また、上記各反応部(6)～(8)が触媒を担持したハニカム体(44)で構成されているので、触媒を充填する構造に比べて、原料ガス又は改質ガスの圧力損失を低減でき、それら原料ガス又は改質ガスを搬送する手段が不要となり、燃料電池システムの効率が向上し、特に都市ガスを原料ガスとする場合等で効果的である。また、反応部(6)～(8)全体の熱容量が小さくなるので、改質装置(5)延いては燃料電池システムの起動時間を短縮することができる。特に、各反応部(6)～(8)で使用する触媒が貴金属系のもので統一されるので、還元処理時及び酸化処理時の発熱を小さく

抑えることができる。

【0053】さらに、シフト反応部(7)において改質ガスの水性ガスシフト反応を生じさせる触媒として貴金属系触媒が用いられているので、鉄-クロム系や銅-亜鉛系等の卑金属触媒を用いる場合のように前処理での還元時及び空気雰囲気下の酸化時に大きな発熱が生じたり、銅-亜鉛系等の触媒の如きシンタリングや硫黄被毒の影響を受けたりすることはなくなり、還元処理時及び酸化処理時の発熱を小さくし、シンタリングの度合いも抑制できる。

【0054】特に、上記シフト反応部(7)の触媒としてPt/ZrO₂を用いると、低温ないし中温域(250~450℃)で鉄-クロム系触媒よりも高い活性度及び選択性が得られ、中温域(350~450℃)での活性が銅-亜鉛系触媒と同等となつて、シフト反応部(7)の触媒として望ましい。

【0055】(変形例)上記各反応部(6)~(8)や熱回収部(11)~(16)の構造を図6~図9に示すように変更することもできる。すなわち、図6及び図7は反応部(6)~(8)の変形例を示し、図6に示す例では、改質反応部(6)、シフト反応部(7)及びCO選択酸化反応部(8)のハニカム体(44)が容器(30)の軸心方向から見て断面矩形状の複数の区画部(44a), (44a), ...に分けられている。そして、この複数の区画部(44a), (44a), ...間に縦横に交差して容器(30)の軸心方向に延びるアルミニウムやステンレス等の金属からなる伝熱フィン(50), (50), ...が挿通され、この伝熱フィン(50)の端部は壁部(41)(又は(38))に伝熱可能に接合されている。つまり、第1、第3及び第5熱回収部(11), (13), (15)は、それぞれ対応する改質反応部(6)、シフト反応部(7)CO選択酸化反応部(8)の各ハニカム体(44)の区画部(44a), (44a), ...間に配置された伝熱フィン(50), (50), ...を備えている。こうすると、第1、第3及び第5熱回収部(11), (13), (15)での熱回収効率を高めることができる。

【0056】一方、図7に示す例では、反応部(7), (8)の壁部(41)(改質反応部(6)の壁部(38)でもよい)において各流体流路(42)の半径方向内側に空洞からなる漏洩検知部(51), (51), ...が流体流路(42)と平行に貫通形成されており、この各漏洩検知部(51)により、流体流路(42)を流れる水がハニカム体(44)側に漏洩するのを検知するようにしている。つまり、漏洩検知部(51)への水の有無を検知することで、水の漏洩を検知できる。

【0057】図8及び図9は上記第2、第4及び第6熱回収部(12), (14), (16)の変形例を示す。図8に示す例では、壁部(41)間に架設する伝熱フィン(46), (46), ...を図5に示すように平行に配

置するのではなく、縦横格子状に配置したものである。この場合も第2、第4及び第6熱回収部(12), (14), (16)での熱回収効率を高めることができる。

【0058】図9に示す例では、改質装置(5)の容器(30)内に供給する熱回収流体を水から空気(気体)に変え、壁部(41)における各流体流路(42)の周囲内壁面に多数の伝熱フィン(52), (52), ...を突設したものである。この場合、流体流路(42)内の空気と壁部(41)との熱交換性を高めて、第2、第4及び第6熱回収部(12), (14), (16)での熱回収効率を高めることができる。

【0059】(実施形態2)図10は実施形態2を示し、改質装置(5)の容器(30)全体を断熱材(54)で覆ったものである。こうすると、容器(30)が断熱されるので、改質装置(5)からの放熱をさらに抑制して小さくすることができる。

【0060】また、この実施形態では、上記断熱材(54)において容器(30)の第1分割部(31)の底壁部に対向して電気ヒータからなる起動用ヒータ(55)を起動用の加熱源として埋め込んだものである(図1に仮想線にて示す)。このことで、改質装置(5)(燃料電池システム)の起動時にヒータ(55)への通電によって原料ガスを加熱することができ、改質装置(5)ないしは燃料電池システムの起動時間をさらに短縮することができる。尚、電気ヒータ(55)に代えて補助燃焼部を設けてもよい。

【0061】(実施形態3)図11~図13は実施形態3を示し、改質装置(5)の容器(30)を2重壁構造としたものである。すなわち、この実施形態では、図11及び図12に示すように、容器(30)の第2~第6分割部(32)~(36)に相当する部分は一体のものとされ、その部分は円筒状の外壁部(57)と、この外壁部(57)内に同心に配置された同形状の内壁部(58)との2重壁構造とされ、両壁部(57), (58)間の空間が流体流路(42)とされている。その他の構成は上記実施形態1と同様である。この実施形態でも実施形態1と同様の作用効果が得られる。

【0062】尚、この実施形態3において、図13に示すように、容器(30)の外壁部(57)及び内壁部(58)間の流体流路(42)に伝熱フィン(59)を配置し、この伝熱フィン(59)を外壁部(57)及び内壁部(58)に伝熱可能に接合してもよい。

【0063】また、本発明は、上記各実施形態の如き燃料電池システム以外に用いられる改質装置にも適用できるのはいうまでもない。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1の発明では、原料ガスから部分酸化を含む反応により水素リッチな改質ガスを生成する改質反応部と、この改質反応部で生成された改質ガス中のCO濃度を水性ガスシフト反応

により低減させるシフト反応部と、このシフト反応部で変成された改質ガス中のCO濃度をCO選択酸化反応によってさらに低減するCO選択酸化反応部と、これら各反応部にて発生した反応熱を回収する第1、第3及び第5熱回収部と、各反応部で生成された改質ガスを冷却して排熱を回収する第2、第4及び第6熱回収部とを備えた改質装置に対し、改質ガスが改質反応部から第2熱回収部、シフト反応部、第4熱回収部及びCO選択酸化反応部を経て第6熱回収部へそれぞれ直接流入するように各反応部と、第2、第4及び第6熱回収部とを一体的に設けた。また、請求項2の発明では、上記各反応部と第1～第6熱回収部とを1つの容器内に設けた。従って、これら発明によれば、各反応部と熱回収部とが配管で接続されず、改質装置の構造の簡単化及びコンパクト化を図るとともに、改質装置からの放熱の低減を図ることができる。また、改質反応部において発熱反応する部分酸化により改質ガスを生成するので、定常運転時の外部からの熱供給の不要化を図ることができる。

【0065】請求項3の発明によると、上記シフト反応部での触媒を貴金属系触媒としたことにより、還元処理時及び酸化処理時の発熱を小さくし、シンタリングを抑えることができる。

【0066】請求項4の発明によると、シフト反応部の触媒として、低温ないし中温域で高い活性度及び選択性を示すPt/ZrO₂を用いたことにより、シフト反応部での望ましい触媒が得られる。

【0067】請求項5の発明では、上記3つの反応部の少なくとも1つを、触媒を含むハニカム体で構成した。また、請求項6の発明では、3つの反応部をいずれもPt、Rh、Ruの少なくともいずれか1つからなる貴金属系触媒を含むハニカム体で構成した。さらに、請求項7の発明では、原料ガスの圧力を常圧とした。これら発明によると、ガスの圧力損失を低減でき、原料ガス又は改質ガスを搬送する手段が不要となり、システムの効率が向上して、特に都市ガスを原料ガスとする場合等に有効となるとともに、反応部全体の熱容量が小さくなって、改質装置等の起動時間の短縮化を図ることができる。特に、請求項6の発明によると、各反応部の触媒が貴金属系のものであるので、還元処理時及び酸化処理時の発熱を小さく抑えることができる。

【0068】請求項8の発明では、上記第2、第4及び第6熱回収部での熱回収を、原料ガス又は熱回収流体と、各熱回収部を通過する改質ガスとの熱交換によって行うようにした。また、請求項9の発明では、請求項8の発明において、第2、第4及び第6熱回収部は、反応部間のガス流路に設けられた伝熱フィンと、上記ガス流路に対し隣り合った流体流路とを備えているものとした。請求項10の発明では、請求項9の発明において、流体は気体とし、流体流路側に伝熱フィンを設けた。請求項11の発明では、請求項1又は2の発明において、

第1、第3及び第5熱回収部での熱回収は、原料ガス又は熱回収流体と各反応部との熱交換によって行うようにした。請求項12の発明では、請求項11の発明において、第1、第3及び第5熱回収部は、反応部外周からの輻射及び対流による熱を流体側が受け取るものとした。請求項13の発明では、請求項11の発明において、各反応部を複数の区画部に分け、第1、第3及び第5熱回収部は、区画部間に配置された伝熱フィンを備えているものとした。請求項14の発明では、請求項8又は11の発明において、熱回収流体は水とし、この水の漏れを検知する漏洩検知部を設けた。これら請求項8～14の発明によれば、システムの効率をさらに向上させることができる。

【0069】請求項15の発明では、請求項1又は2の発明において、CO選択酸化反応部の直上流側で改質ガスに対しCO選択酸化反応に必要な酸素を混合するための空気導入部を設けた。また、請求項16の発明では、請求項1又は2の発明において、起動時の加熱源として補助燃焼部又は電気ヒータを設けた。これら発明の構成によれば、本発明の効果が有効に発揮される好適な具体的構成が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態1に係る改質装置を備えた燃料電池システムの構成を示す図である。

【図2】実施形態1に係る改質装置の全体構成を示す斜視図である。

【図3】改質装置の全体構成を示す断面図である。

【図4】反応部の断面図である。

【図5】熱回収部の断面図である。

【図6】反応部の変形例1を示す図4相当図である。

【図7】反応部の変形例2を示す図4相当図である。

【図8】熱回収部の変形例1を示す図5相当図である。

【図9】熱回収部の変形例2を示す図5相当図である。

【図10】実施形態2を示す図3相当図である。

【図11】実施形態3を示す図3相当図である。

【図12】実施形態3の熱回収部を示す図5相当図である。

【図13】熱回収部の変形例を示す図5相当図である。

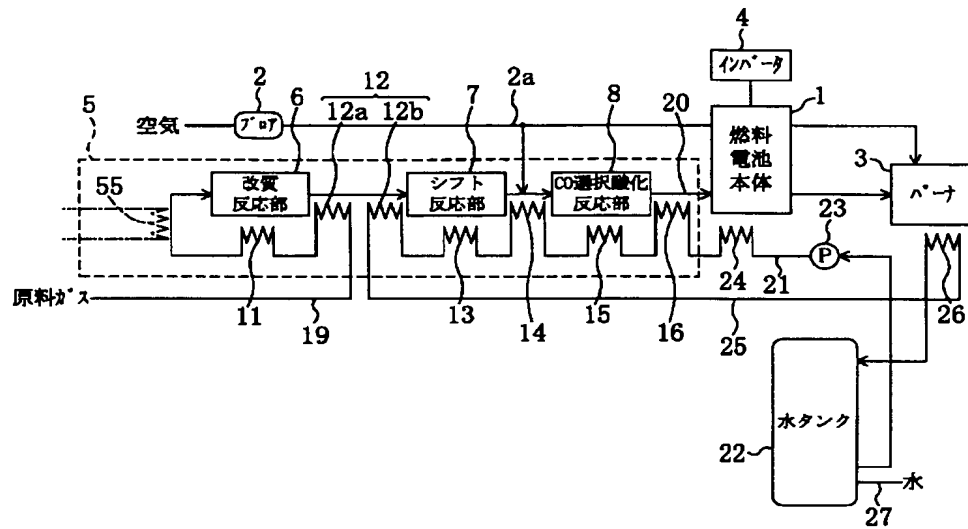
【符号の説明】

- (5) 改質装置
- (6) 改質反応部
- (7) シフト反応部
- (8) CO選択酸化反応部
- (11) 第1熱回収部
- (12) 第2熱回収部
- (13) 第3熱回収部
- (14) 第4熱回収部
- (15) 第5熱回収部
- (16) 第6熱回収部
- (30) 容器

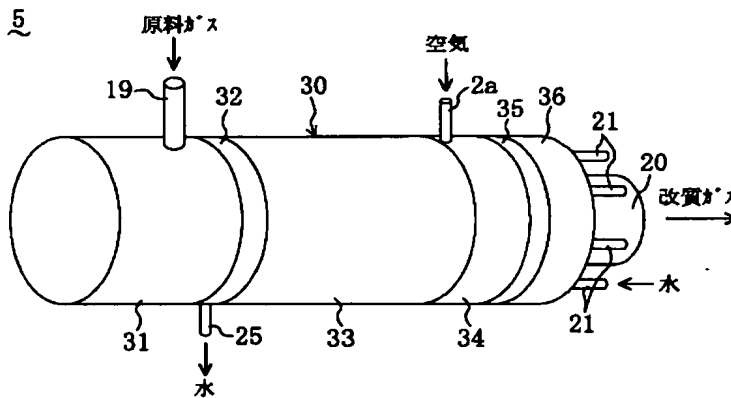
- (39) 原料ガス流路
 (42) 流体流路
 (44) ハニカム体
 (44a) 区画部

- * (45) 改質ガス流路
 (46), (50), (52) 伝熱フィン
 (48) 空気導入口 (空気導入部)
 * (51) 漏洩検知部

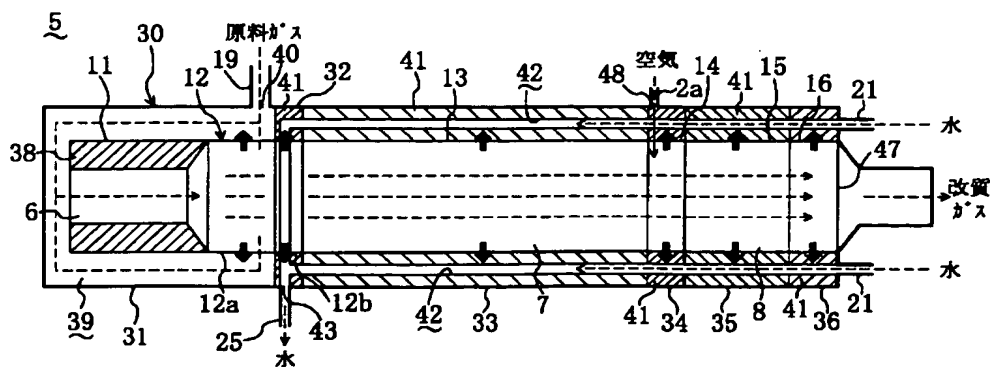
【図 1】



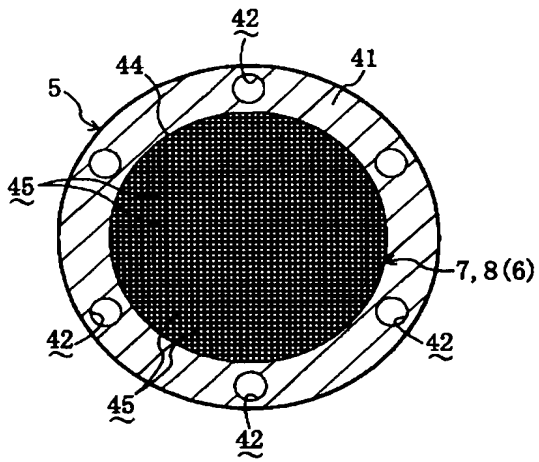
【図 2】



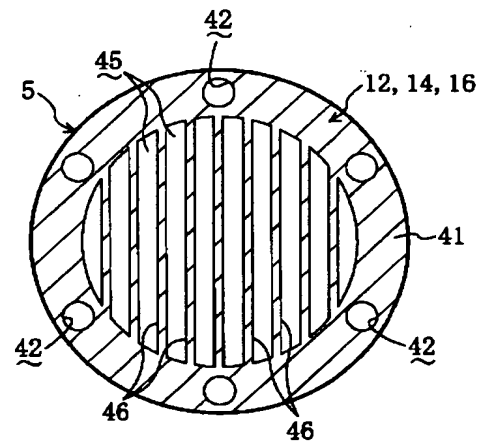
【図 3】



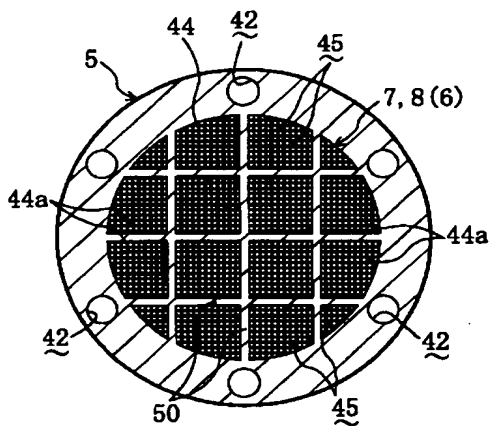
【図 4】



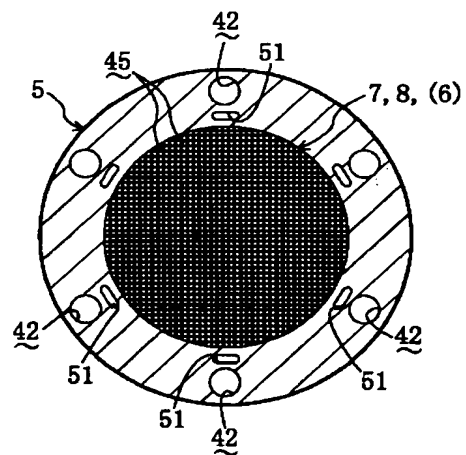
【図 5】



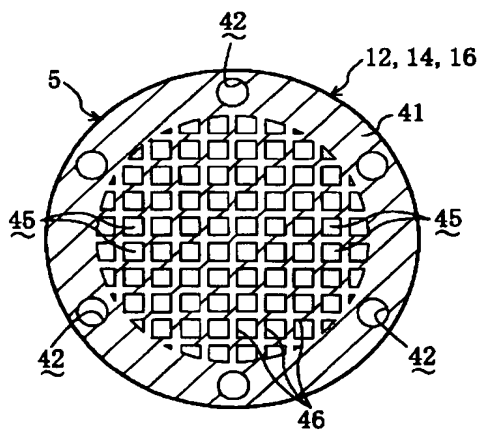
【図 6】



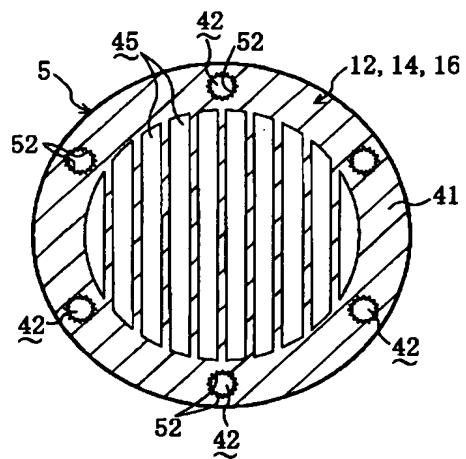
【図 7】



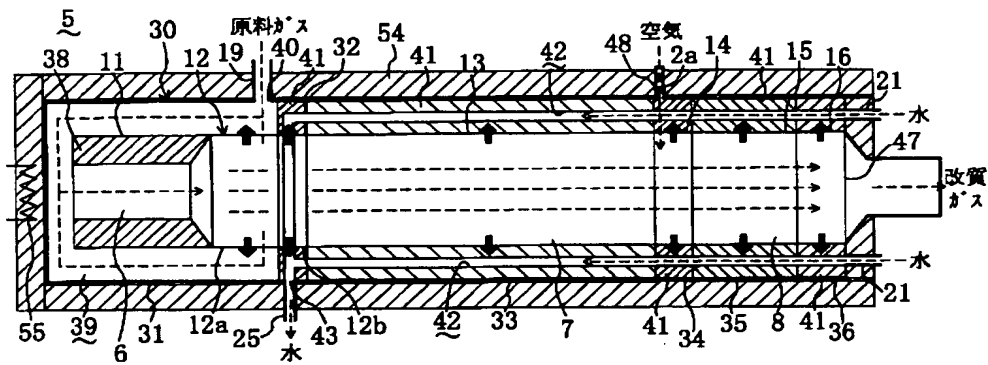
【図 8】



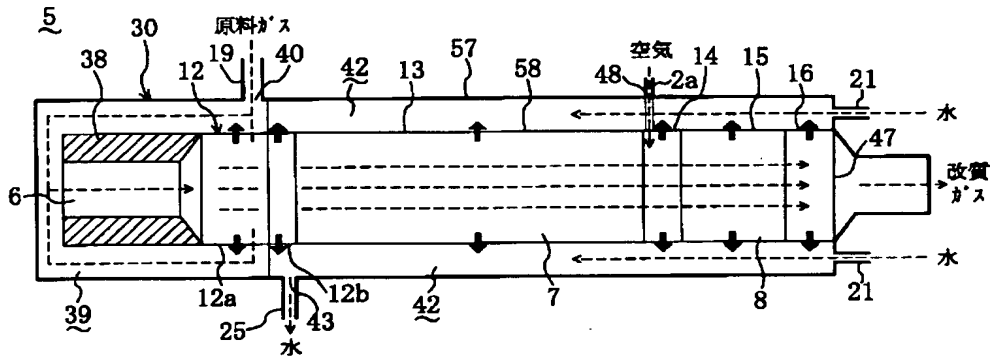
【図 9】



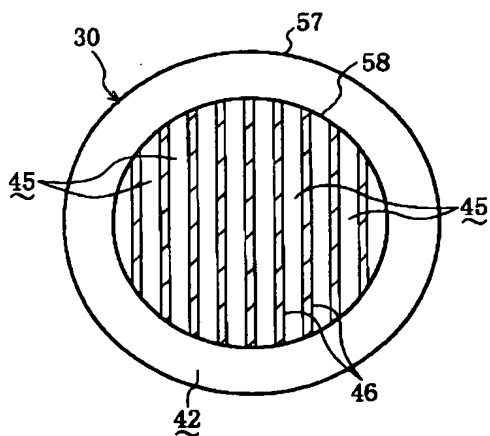
【図10】



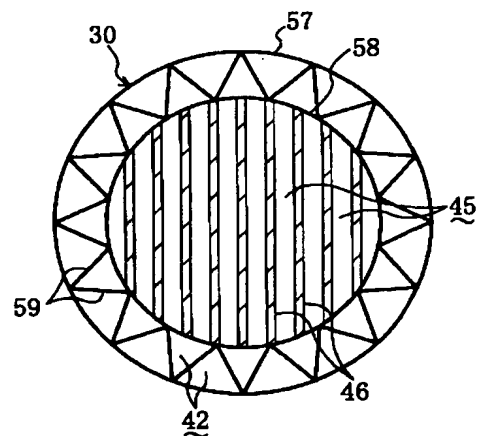
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 康令
大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業
株式会社堺製作所金岡工場内

(72)発明者 米本 和生
大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業
株式会社堺製作所金岡工場内